云 南 植 物 研 究 1991; 13 (4): 432—439
Acta Botanica Yunnanica

# 滑桃树种子的美登素类成分*

李炳钧[1] 王 春[1] 许秀坤[1] 乐秀芳[2] 沈祖铭[2]
陆丽娟[2] 韩家娴[2] 许承辉[2] 杨蔚怡[2]

(1 中国科学院昆明植物研究所，昆明 650204)

(2 中国科学院上海药物研究所，上海 200031)

**摘要** 从西双版纳产滑桃树（*Trewia nudiflora* L.）种子中分离鉴定了两个新的美登素类化合物，根据光谱数据推定它们的结构为 10–表特利奴定（10–epitrenudine）和 4′, 5′–二乙酰特利奴定（4′, 5′–diacetyl trenudine），后者为一工作产物。此外，还得到特利回生（trewiasine），特利福洛林（treflorine），特利奴定（trenudine）和咖啡因（caffeine）。

**关键词** 滑桃树；美登素类化合物；10–表特利奴定；4′, 5′–二乙酰特利奴定

# MAYTANSINOIDS FROM THE SEEDS OF TREWIA NUDIFLORA

LI Bing–Jun[1], WANG Chung[1], XU Xiu–Kun[1], YUE Xiu–Fang[2], SHENG Zu–Ming[2], HAN Ja–Xian[2], LU Li–Juan[2], XU Cheng–Hui[2], YANG Wei–Yi[2]

(1 *Kunming Institute of Botany, Academia Sinica,* Kunming 650204)

(2 *Shanghai Institute of Materia Medica, Academia Sinica,* Shanghai 200031)

**Abstract** From the seeds of *Trewia nudiflora* L. native of Xishuanghanna, two new maytansinoid compounds, with trewiasine, treflorine, trenudine as well as caffeine were isolated. On the basis of spectral evidence, the structures of the new compounds have been elucidated as 10–epitrenudine and 4′, 5′–diacetyl trenudine. The latter has been evidenced as an artifact.

**Key words** *Trewia nudiflora;* Maytansinoids; 10–epitrenudine; 4′, 5′–diacetyl trenudine

滑桃树（*Trewia nudiflora* L.）又名红背叶，是大戟科特里维木属植物，大乔木，产印度、马来亚至我国广东、广西和云南南部，在西双版纳分布较普遍，既是速生树种又是一种木本油料植物。种子出油率 20%，油脂中主要脂肪酸为 α–羟基桐酸（又名粗糖柴酸 kamlolenic acid），此种油可代替桐油用于造漆等工业。

据文献[1–3]报道，从印度采集的滑桃树种子的乙醇提取物对体外 KB 细胞和实验动物体内淋巴细胞白血病 P388 显示很强的活性，并从中分离到特利回生（trewiasine）

1991年2月收稿，1991年3月定稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

(1) 等美登素类肿瘤抑制剂。同时其乙醇提取物对黄瓜甲虫 (*Diabrotica undecimpuntata*) 和欧洲玉米蛀虫 (*Ostrinia nubilalis*) 有拒食作用，对斑纹黄瓜甲虫 (*Acalymma vittatum*) 有毒性作用，对鸡虱子有 100%的控制作用 [4]。60—70 年代曾报道从滑桃树的茎、叶中分离到一些吡啶酮类生物碱和一种蛋白质合成的阻制剂 [5—8]。作者等对滑桃树种子中主要美登素类化合物特利回生体内外抗癌作用的初步研究表明，其抗癌作用略高于美登新 (maytansine) [9]，而得率比从美登木 (*Maytenus hookeri* Loes.) 中得到的美登新高约 150 倍，且特利回生的原料是种子，容易采集又有利于植物资源的保护和综合利用。本文报告滑桃树种子中美登素类成分的提取分离和结构测定。

滑桃树种子经石油醚脱脂后用乙醇提取，乙醇提取物经各种溶剂分配，硅胶柱层析和高效液相色谱分离，得到 6 个化合物。

1

2　$R^1=R^4=H$;　$R^2=OCH_3$;　$R^3=OH$
3　$R^1=H$;　$R^2=OCH_3$;　$R^3=R^4=OH$
4　$R^1=OCH_3$;　$R^2=H$;　$R^3=R^4=OH$
5　$R^1=H$;　$R^2=OCH_3$;　$R^3+R^4=AcO$

化合物 **4**　白色棱状结晶 ($CHCl_3$)，高分辨质谱给出最大碎片峰 m／z 704. 2744，〔$M^+$−($H_2O$+HNCO)〕为 $C_{35}H_{45}ClN_2O_{11}$，示其分子式应为 $C_{36}H_{48}ClN_3O_{13}$，其 UV、IR、MS 与特利奴定 (trenudine) (3) 几乎一致，但 **4** 的 mp 208—212℃，而 **3** 的 mp 200—205℃，尤其是 **3** 的$[\alpha]_D$−148°，而 **4** 的$[\alpha]_D$−52°，二者的比旋度相差甚大。将 **4** 的 $^1$H NMR 数据与 **3** 比较发现：前者 10−H 偶合常数 (J＝14.1Hz) 比后者 10−H 的偶合常数 (J＝9.6 Hz) 增大 4.5 Hz，提示化合物 **4** 的 10−H 应与 11−H 处于反方向，并且 **4** 的 11−H 从 $\delta$ 5.91 (1H，dd，J＝15.3，15.2Hz 比 **3** 的 11−H $\delta$ 5.68 (1H, dd, J＝15.4, 8.8Hz) 向高场移动 0.23 ppm，且与 10−H 的偶合常数也增大 6.4 Hz (15.2—8.8 Hz)，更进一步说明 **4** 的 10−H 应与 11−H 处于反方向。从 $^{13}$C NMR 中 **4** 的 C−10 (83.0 ppm) 较 **3** 的 C−10 (88.3 ppm) 向高场位移 5.7 ppm，而且 **4** 的 C−8，C−9，C−11，C−12，均产生相应的化学位移。而其余的 $^1$H，$^{13}$C NMR 数据都与 **3** 基本一致，为此推定 **4** 应为 **3** 的 C−10 的差向异构体，即 10−表特利奴定 (10−epitrenudine)，为一新的美登素类化合物。

化合物 **5**　白色方片状结晶 ($CH_2Cl_2$−$Et_2O$)，高分辨质谱给出最大碎片峰 m／z 788.2919, $M^+$−($H_2O$+HNCO) 为 $C_{39}H_{49}ClN_2O_{13}$，示其分子式应为 $C_{40}H_{52}ClN_3O_{15}$ 其 UV 与 **3** 一致，IR 中较 **3** 出现较强的 1235cm$^{-1}$ 吸收讯号，说明 **5** 可能具有乙酰基，从

5与3的 $^1H$、$^{13}C$ NMR中5仅比3多如下共振讯号：δ 2.00、2.03 (各3H，s)；δ 167.7(s)，169.0(s)，提示5比3多两个乙酰基。与3相比较，5的5′-H δ 5.39 (1H, dd, J=12.4, 2.6 Hz) 向低场移动1.49 ppm，同时5的5′-C也向低场移至δ81.8，而6′-C向高场位移至δ 45.2，从而推定5的一个乙酰基连接在5′位上。再看5的4′-$CH_3$从δ 28.4(q)移向高场的δ 15.6 (q)，3′-C从δ 174.9(s)向高场移至δ 170.0(s)，依据酯基位移效应[10]推定另一个乙酰基应连在4′位。同时，由于5′位上的乙酰基使得位于它的α位的4′碳接上一个酯基后反而较3向高场位移至δ 70.9(d)。据此，我们推测5的结构为4′，5′-二乙酰特利奴定 (4′, 5′-diacetyl trenudine)，也为一新化合物。考虑到化合物5系参照文献[11]的分离方法所得到，而该方法中有用吡啶-醋酐乙酰化的步骤，故5可能是一个工作产物。我们用化合物3按文献[11]的方法进行乙酰化，即得到化合物5证明了这一点。4′位是一个叔碳,一般情况下酰化较难，推测可能是由于4′位的羟基和3′位的羰基能够互变成烯醇式结构，故使得在较温和的条件下也能发生乙酰化反应。

另外4个化合物分别鉴定为特利回生 (trewiasine) (1) (得率29mg／kg种子)，特利福洛林 (treflorine) (2) (得率5.4mg／kg)，特利奴定 (trenudine) (3) (得率17mg／kg) 和咖啡因 (caffeine) (得率0.64 mg／kg)。

通过以上研究证明，用溶剂提取，普通柱层析分离纯化的方法，西双版纳产滑桃树种子中特利回生 (trewiasine) 的得率可达29mg／kg，接近国外用大型制备高效液相色谱分离的得率水平 (29.4 mg／kg)，此外，西双版纳产滑桃树种子中另外两种含量较高的美登素类成分的得率均高于国外从印度采集的滑桃树种子〔特利奴定 (trenudine) 6.8 mg／kg、特利福洛林 (treflorine) 1.7 mg／kg〕。因此，西双版纳产滑桃树是一种较好的美登素类化合物的植物资源。

## 实验部分

熔点用PHMK微量熔点仪测定，未经校正；比旋度用Jasco DIP-370型数字旋光仪测定；紫外用UV-210A型紫外分光光度计测定，乙醇作溶剂；红外用PE-577型红外分光光度计测定，KBr压片；核磁共振用AM-400型核磁共振波谱仪测定、$CDCl_3$为溶剂，TMS为内标；FD-MS用JEOL JMS-OISG-2质谱仪测定；EI-MS用Finnigan-4510型质谱仪测定；高分辨质谱用MAT-711型质谱仪测定，采用20或70eV电子轰击电离源，直接进样；硅胶为青岛海洋化工厂产品；薄层层析硅胶$GF_{254}$板为E.Merck产品，展开剂3% MeOH／EtOAc；Waters $990^+$高效液相色谱系统，μ Bondapak $C_{18}$ 3.9×300 mm分析柱及19×150 mm半制备柱，洗脱液为MeOH:$H_2O$=65:35。

滑桃树种子250kg粉碎后用石油醚回流提取4次脱脂 (油脂得率为20%)，脱脂后的种子粉末继用乙醇回流提取4次，减压浓缩得乙醇提取物6.37kg (2.55%)。乙醇提取物用EtOAc-$H_2O$(1:1)捏溶并充分振摇分配，合并EtOAc液并减压浓缩得乙酸乙酯提取物2.12kg(0.84%)。EtOAc提取物用90% MeOH溶解并与等量的石油醚振摇分配，90% MeOH液减压除尽MeOH后用$CHCl_3$-$H_2O$(1:1)振摇分配，合并$CHCl_3$液，回收并减压除尽$CHCl_3$，得$CHCl_3$提取物480.5g (0.19%)。$CHCl_3$提取物行硅胶

(100−200 目) 柱层析，用 $CHCl_3$−MeOH 梯度洗脱，得到含美登素类成分的部位 182.2g，其中，主要含化合物 **1** 的部位 35.49g。将上述部位分别上硅胶 (200−300 目) 柱层析，用正乙烷、乙酸乙酯、甲醇梯度洗脱，反复分离纯化，得到特利回生 (trewiasine **1**, 7267 mg, 29 mg／kg 种子)；特利福洛林 (treflorine **2**, 1372 mg, 5.4 mg／kg；特利奴定 (trenudine **3**, 4300 mg, 17 mg／kg。在获得特利奴定的同时，还得到一个含特利奴定和另一个美登素类成分的混合流分，用 $\mu$ Bondapak $C_{18}$ 柱行 HPLC 得到化合物 **4** 50 mg，0.2 mg／kg 种子，(上述美登素类化合物的 HPLC 图见图 1)。在上述柱层析中，还得到一个在硅胶 $GF_{254}$ 薄层上 $R_f$ 值与化合物 **4** 完全一致的化合物，经光谱等数据证明为咖啡因 (caffeine, 160 mg, 0.64 mg／kg)。

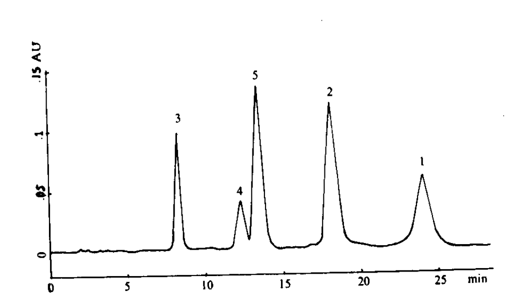


图 1　化合物 1，2，3，4 和 5 的高效液相色谱图

Fig.1　HPLC of compounds 1, 2, 3, 4 and 5

在用上述方法进行提取分离的同时，我们曾用少量种子，参照文献[11]的方法进行提取分离，得到特利回生、特利福洛林和 4′, 5′−二乙酰特利奴定。

**特利回生 (trewiasine) (1)**　白色针状结晶 ($CH_2Cl_2$−$Et_2O$), mp 173−175℃, $[\alpha]_D^{23}$−106.7° (c 0.15, $CHCl_3$). UV$\lambda_{max}$nm (lgε) 233 (4.54), 254(4.50), 282 (3.84), 290 (3.85). IR$\nu_{max}$$cm^{-1}$: 3400 (OH), 2960, 2920, 1720 (C＝O), 1650,1575 (芳环), 1185, 1085 (C−O−C)。FD−MS m／z: 749 ($M^+$), 688 ($M^+$−a; a＝61, $H_2O$+HNCO), 515 ($M^+$−a−b; b＝172, $C_3$ 边链) EI−MS m／z: 688, 515, 500, 484, 448, 156 (基峰), 128, 109, 71, 58, 44。 $^1H$ 和 $^{13}C$ NMR 数据见表 1 和表 2。以上光谱数据和文献[1]一致。

**特利福洛林 (treflorine) (2)**　白色粉末 ($CH_2Cl_2$− 正已烷), mp 205−208℃, $[\alpha]_D^{21}$−158.4° (c 0.22, $CHCl_3$)。 UV$\lambda_{max}$nm (lgε) 233 (4.42), 253 (4.34), 282 (3.72). 289 (3.73)。IR$\nu_{max}$$cm^{-1}$: 3400(OH), 2940, 1700(C＝O), 1670, 1630, 1590, 1575 (芳环), 1180, 1080(C−O−C)。EI−MS m／z: 688 ($M^+$−a), 188 (基峰), 149, 75, 69, 58, 55, 44。 $^1H$ 和 $^{13}C$ NMR 数据见表 1 和表 2。上述光谱数据与文献[1]一致。

**特利奴定 (trenudine) (3)**　白色粉末 ($CH_2Cl_2$− 正已烷), mp 202−205℃, $[\alpha]_D^{24}$−148° (c 0.25, $CHCl_3$), UV$\lambda_{max}$nm (lgε): 233 (4.42), 253 (4.34), 282(3.71), 289 (3.72)。IR$\nu_{max}$$cm^{-1}$: 3400 (OH), 2920, 1740 (C＝O), 1685, 1660, 1590 (芳环), 1190, 1085 (C−O−C)。 EI−MS m／z: 704 ($M^+$−a), 672, 669, 593, 204, 156, 95, 85, 75, 69, 55, 44 (基峰) $^1H$ 和 $^{13}C$ NMR 数据见表 1 和表 2。以上光谱数据与文献[1]一致。

**10−表特利奴定 (10−epitrenudine) (4)**　白色棱状结晶 ($CHCl_3$), mp 208—212℃, $[\alpha]_D^{24}$−50° (c 0.12, $CHCl_3$), UV$\lambda_{max}$nm (lgε): 233 (4.38), 244 (4.30), 254 (4.35), 282 (3.73), 289 (3.73)。IR$\nu_{max}$$cm^{-1}$: 3400 (OH), 2930, 1740(C＝O), 1700, 1665, 1590, 1575 (芳环), 1450, 1190, 1090 (C−O−C)。EI−MS m／z: 704 ($M^+$−a), 672, 669, 593, 204, 95, 85, 75, 69, 55, 44 (基峰)。高分辨质谱 m／z 704.2744, $M^+$−($H_2O$+HNCO), $C_{35}H_{45}ClN_2O_{11}$,

计算值704.2711。 $^{1}H$ 和 $^{13}C$ NMR数据见表1和表2。

**表1 化合物1，2，3，4和5的 $^{1}H$ NMR化学位移**

Table 1 $^{1}H$ NMR Chemical shifts of compounds 1,2,3,4 and 5

| H | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| 2A | 2.18 dd | 2.23 dd | 2.23 dd | 2.21 dd | 2.13 dd |
| | (9.7, 3.3) | (11.4) | (13.6, 3.3) | (13.3, 3.1) | (14.1, 3.6) |
| 2B | 2.55 dd | 2.50 dd | 2.52 dd | 2.54 dd | 2.42 dd |
| | (14.3, 12.1) | (12.7) | (13.0, 12.5) | (12.4) | (13.9, 12.1) |
| 3 | 4.67 dd | 4.81 dd | 4.63 dd | 4.56 dd | 4.52 dd |
| | (11.8, 2.9) | (10.4, 7.0) | (11.8, 3.3) | (11.8, 3.3) | (12.0, 3.8) |
| $4-CH_3$ | 0.78 s | 0.74 s | 0.79 s | 0.81 s | 0.74 s |
| 5 | 3.02 d | 3.08 d | 2.98 d | 2.95 d | 2.97 d |
| | (9.5) | (9.7) | (9.8) | (9.7) | (9.7) |
| $6-CH_3$ | 1.26 d | 1.28 d | 1.30 d | 1.28 d | 1.28 d |
| | (5.2) | (6.3) | (6.4) | (6.3) | (6.7) |
| 7 | 4.29 m | 4.23 m | 4.20 m | 4.12 m | 4.21 m |
| 10 | 3.52 d | 3.53 d | 3.53 d | 3.55 d | 3.51 d |
| | (9.1) | (8.8) | (9.6) | (14.1) | (8.8) |
| 11 | 5.72 dd | 5.66 dd | 5.68 dd | 5.91 dd | 5.59 dd |
| | (15.4, 9.1) | (15.1, 9.0) | (15.4, 8.8) | (15.3, 15.2) | (15.1, 8.8) |
| 12 | 6.48 dd | 6.50 dd | 6.50 dd | 6.59 dd | 6.46 dd |
| | (11.6, 5.1) | (14.8, 11.0) | (15.4, 10.9) | (15.1) | (15.0, 10.6) |
| 13 | 6.99 d | 6.62 d | 6.72 d | 6.70 d | 6.61 d |
| | (11.1) | (10.7) | (10.8) | (10.9) | (11.7) |
| $14-CH_3$ | 1.54 s | 1.57 s | 1.54 s | 1.52 s | 1.54 s |
| 15 | 4.87 s | 4.96 s | 4.88 s | 4.88 s | 4.97 s |
| 17 | 6.55 d | 7.36 d | 7.25 d | 7.22 d | 7.21 d |
| | (1.5) | (1.6) | (1.6) | (1.6) | (1.4) |
| 21 | 7.23 d | 7.46 d | 7.27 d | 7.26 d | 7.23 d |
| | (1.5) | (1.6) | (1.6) | (1.6) | (1.5) |
| $10-OCH_3$ | 3.37 s | 3.40 s | 3.43 s | 3.37 s | 3.38 s |
| $15-OCH_3$ | 3.38 s | 3.42 s | 3.41 s | 3.42 s | 3.41 s |
| $20-OCH_3$ | 4.01 s | 4.01 s | 3.99 s | 3.98 s | 4.00 s |
| $18-NCH_3$ | 3.17 s | | | | |
| 2′ | 5.37 m | 5.32 m | 4.95 m | 4.95 m | 4.86 m |
| $2'-CH_3$ | 1.29 d | 1.34 d | 1.34 d | 1.32 d | 1.34 d |
| | (6.3) | (6.8) | (6.9) | (6.8) | (6.9) |

续表 1

| H | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| 2′-$NCH_3$ | 2.98 d | | | | |
| 4′A | 2.80 m | | | | |
| 4′-$CH_3$ | 1.07 d | 1.40 s | 1.47 s | 1.46 s | 1.86 s |
| | (6.6) | | | | |
| 4′-$CH_3$ | 1.13 d | | | | |
| | (6.9) | | | | |
| 5′A | | 1.46 m | 3.91 m | 3.90 m | 5.39 dd |
| | | (16.9, 3.0) | | | (12.4, 2.6) |
| 5′B | | 2.75 m | | | |
| 6′A | | 3.04 m | 3.55 dd | 3.55 dd | 2.88 dd |
| | | (14.9) | (9.6) | (14.1) | (14.5, 2.7) |
| 6′B | | 4.51 m | 4.49 dd | 4.53 dd | 4.86 m |
| | | (11.7, 8) | (15.0) | (13.92) | |
| 9-NH | 6.25 s | 6.78 s | 6.39 s | 6.55 s | 6.29 s |
| 2′-NH | | 7.27 s | 7.67 d | 7.70 d | 6.43 d |
| | | | (10.32) | (10.0) | (10.6) |
| $COOCH_3$ | | | | | 2.00 s |
| | | | | | 2.03 s |

**表 2　化合物 1，2，3，4，5 的 $^{13}C$ NMR 化学位移**

Table 2　$^{13}C$ NMR Chemical shifts of compounds 1,2,3,4 and 5

| C | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 32.2 (t) | 32.3 (t) | 32.2 (t) | 33.3 (t) | 32.7 (t) |
| 3 | 78.8 (d) | 78.2 (d) | 78.4 (d) | 78.7 (d) | 79.1 (d) |
| 4 | 60.0 (s) | 59.2 (s) | 59.6 (s) | 59.6 (s) | 59.5 (s) |
| 5 | 67.3 (d) | 66.9 (d) | 66.9 (d) | 67.4 (d) | 67.0 (d) |
| 6 | 39.0 (d) | 37.7 (d) | 37.7 (d) | 37.8 (d) | 37.9 (d) |
| 7 | 74.2 (d) | 73.2 (d) | 73.9 (d) | 74.2 (d) | 74.1 (d) |
| 8 | 36.2 (t) | 36.0 (t) | 36.3 (t) | 33.3 (t) | 36.1 (t) |
| 9 | 80.0 (s) | 80.5 (s) | 80.8 (s) | 82.8 (s) | 81.0 (s) |
| 10 | 86.8 (d) | 88.6 (d) | 88.7 (d) | 83.0 (d) | 88.6 (d) |
| 11 | 129.8 (d) | 128.9 (d) | 129.4 (d) | 128.1 (d) | 128.9 (d) |
| 12 | 132.6 (d) | 132.3 (d) | 132.4 (d) | 129.3 (d) | 132.6 (d) |
| 13 | 127.9 (d) | 126.3 (d) | 127.2 (d) | 126.5 (d) | 126.4 (d) |
| 14 | 142.1 (d) | 141.7 (d) | 142.0 (d) | 142.3 (d) | 142.2 (d) |
| 15 | 88.5 (d) | 86.8 (d) | 86.6 (d) | 87.0 (d) | 86.5 (d) |

续表 2

| C | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| 16 | 141.5 (s) | 140.3 (s) | 141.5 (s) | 141.5 (s) | 141.0 (s) |
| 17 | 120.4 (d) | 121.6 (d) | 120.7 (d) | 121.1 (d) | 122.2 (d) |
| 18 | 139.2 (s) | 138.8 (s) | 140.2 (s) | 138.1 (s) | 138.4 (s) |
| 19 | 119.4 (s) | 118.0 (s) | 118.3 (s) | 118.2 (s) | 118.5 (s) |
| 20 | 156.4 (s) | 155.9 (s) | 156.0 (s) | 155.6 (s) | 156.1 (s) |
| 21 | 108.9 (d) | 108.6 (d) | 108.8 (d) | 108.7 (d) | 109.1 (d) |
| 1 C=0 | 168.8 (s) | 170.5 (s) | 170.8 (s) | 171.2 (s) | 169.5 (s) |
| 1′C=0 | 176.8 (s) | 175.7 (s) | 174.9 (s) | 175.0 (s) | 171.2 (s) |
| 3′C=0 | 170.9 (s) | 171.5 (s) | 174.9 (s) | 175.0 (s) | 170.0 (s) |
| C=0 | 152.3 (s) | 152.5 (s) | 152.5 (s) | 156.1 (s) | 152.5 (s) |
| $CH_3COO$ | | | | | 169.0 (s) |
| $CH_3COO$ | | | | | 167.7 (s) |
| $OCH_3$ | 56.4, 56.6 | 56.1, 56.4 | 56.4, 56.6 | 56.3, 56.7 | 56.4, 56.6 |
| | 56.8 (3q) | 56.6 (3q) | 56.8 (3q) | 58.2 (3q) | 56.7 (3q) |
| $CH_3COO$ | | | | | 21.3 (q) |
| $CH_3COO$ | | | | | 20.7 (q) |
| $CH_3$ | 14.6 (q) | 15.3 (q) | 16.2 (q) | 16.2 (q) | 14.3 (q) |
| $CH_3$ | 13.1 (q) | 14.0 (q) | 14.2 (q) | 14.3 (q) | 13.9 (q) |
| $CH_3$ | 12.0 (q) | 11.8 (q) | 12.0 (q) | 12.1 (q) | 12.0 (q) |
| $CH_3$ | 10.0 (q) | 9.5 (q) | 9.8 (q) | 9.9 (q) | 9.9 (q) |
| $18NCH_3$ | 35.3 (q) | | | | |
| $2'NCH_3$ | 30.5 (q) | | | | |
| 2′ | 52.4 (d) | 46.1 (d) | 46.8 (d) | 46.9 (d) | 47.1 (d) |
| 4′ | 30.6 (d) | 73.8 (s) | 72.3 (s) | 72.2 (s) | 70.9 (d) |
| $4'CH_3$ | 19.4 (q) | 28.7 (q) | 28.4 (q) | 28.5 (q) | 15.6 (q) |
| $4'CH_3$ | 18.8 (q) | | | | |
| 5′ | | 35.5 (t) | 78.4 (d) | 79.5 (d) | 81.8 (d) |
| 6′ | | 43.3 (t) | 52.3 (t) | 52.4 (t) | 45.2 (t) |

**4′,5′-二乙酰特利奴定 (4′, 5′-diacetyl trenudine) (5)** 白色方片状结晶 ($CH_2Cl_2$-$Et_2O$), mp 222.5—224℃, $[\alpha]_D^{20}$−148° (c 0.17, $CHCl_3$), UV$\lambda_{max}$nm (lgε): 230 (4.42), 250 (4.36), 278 (3.73), 286 (3.74), IR$\nu_{max}$$cm^{-1}$: 3400 (OH), 2980, 2920, 1740 (C=0), 1685, 1590, 1575 (芳环), 1445, 1235 ($CH_3COO$), 1190, 1080 (C—O—C)。 FD-MS m/z: 850 ($M^+$+H), 849 ($M^+$), 788 ($M^+$−a)。EI-MS m/z: 788 ($M^+$−a), 753, 677, 669, 593, 288, 156, 95, 85, 75, 69, 55, 44 (基峰)。高分辨质谱 m/z 788.2919, $M^+$−($H_2O$+HNCO), $C_{39}H_{49}ClN_2O_{13}$, 计算值 788.2909。 $^1H$ 和 $^{13}C$ NMR 数据见表 1 和表 2。

**3 的乙酰化** 取 **3** 20mg, 用醋酐-吡啶参照文献[11]的方法进行乙酰化, 得乙酰

化物 23 mg，经 E. Merck 高效薄层板检查为单一斑点，其 Rf 值与 **5** 一致，在 $CH_2Cl_2$–$Et_2O$ 中得白色方片状结晶，mp 222.5—224℃，IR 与 **3** 比较出现 $\nu_{max}$1235 $cm^{-1}$，EI–MS m／z：788 ($M^+$–a, 704+84), 753 (669+84), 677 (593+84), 288 (204+84), 156, 95, 85, 75, 69, 55, 44 (基峰)。

**咖啡因 (caffeine)** 白色细长针状结晶（无水乙醇），mp 170—174℃（升华），$C_8H_{10}N_4O_2$ 元素分析（%），计算值：C 49.49, H 5.16, N 28.87；实验值：C 49.51, H 5.21, N 28.90。UV$\lambda_{max}$272 nm (lgε 3.97), IR$\lambda_{max}$$cm^{-1}$：3110, 2950, 1700, 1650, 1480, 1235, 1020, 970, 745。EI–MS m／z：194 ($M^+$, 基峰), 165, 136, 109, 97, 82, 67, 55。以上数据与文献[12, 13]所载咖啡因 (caffeine)一致。

**致谢** 上海药物研究所代测高分辨质谱；本所植化室仪器组代测其他全部光谱数据；新化合物的鉴定得到周俊教授、许云龙副研究员的指导和帮助。

## 参 考 文 献

1 Powell R G, Weisleder D, Smith C R Jr, Novel maytansinoid tumor inhibitors from *Trewia nudiflora*: trewiasine, dehydrotrewiasine, and demethyltrewiasine. *J Org Chem* 1981; **46**(22): 4398—4403

2 Powell R G, Weisleder D, Smith C R Jr, et al. Treflorine, trenudine, and N–methyltrewiasine: novel tumor inhibitors containing two fused macrocyclic rings. *J Am Chem Soc* 1982; **104**(18): 4929—4934

3 Powell R G, Smith C R Jr, Plattner R D, et al. Additional new maytansinoids from *Trewia nudiflora*: 10–epitrewiasine and nortrewiasine. *J Nat Pro* 1983; **46**(5): 660—666

4 Freedman B, Reed D L, Powell R G, et al. Biological activities of *Trewia undiflora* extracts against certain economically important insect pests, *CA* 1982; **96**:212490s

5 Mukherjee R, Chatterjee A. Structure and synthesis of nudiflorine——A new pyridone alkaloid. *Tetrahedron* 1966; **22**:1461—1466

6 Gagyly S N. Isolation of ricinidine from plant source. *Phytochemistry* 1970;**9**:1667—1668

7 Sastry S D, Waller G R. Biosynthesis of N–methyl–5–carboxamide–2–pyridone from *Trewia nudiflora*. *Phytochemistry* 1972; **11**:2241

8 Gasperi–Campani A, Barbieri L, Lorenzoni E et al. Inhibition of protein synthesis by seed–extracts. A screening study. *FEBS Lett* 1977;**76**:173

9 杨金龙，沈祖铭，陆丽娟等. 特利回生的体内外抗癌作用. 中国药理学报 1988; **9**(6):508—511

10 沈其丰，徐广智. $^{13}C$–核磁共振及其应用. 北京：化学工业出版社，1986：124—125

11 李炳钧，许秀坤，周韵丽等. 刺茶美登木抗癌成分美登新、美登普林和美登布丁的分离与鉴定. 植物学报 1983; **25**(2):142—144

12 Sadtler Research Laboratories INC. The Sadtler Standard Spectra UV 315; IR 1036

13 Heller S R, Milne G W A. EPA／NIH Mass Spectral Data Base Supplement 1, Washington: U. S. Goverment Printing Office, 1980:4391